

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-188970

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月21日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>H 0 1 M 4/32  
4/52

識別記号

F I

H 0 1 M 4/32  
4/52

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平8-355331

(22) 出願日

平成8年(1996)12月20日

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 里口 功祐

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72) 発明者 徳田 光紀

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72) 発明者 新山 克彦

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 松尾 智弘

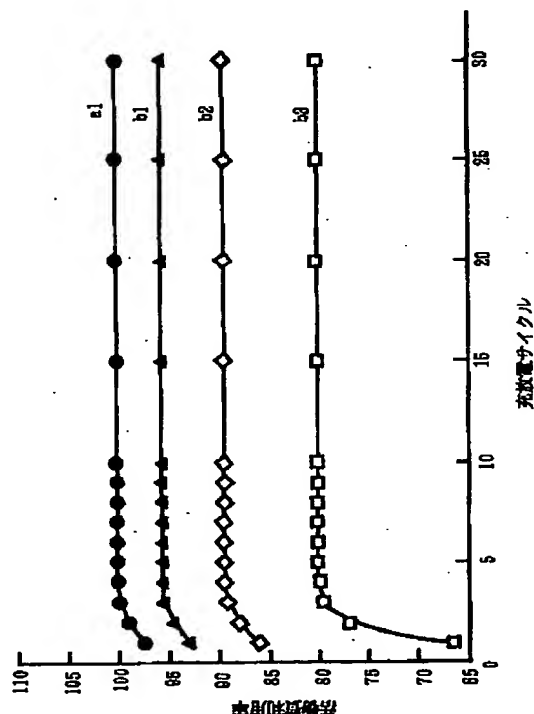
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極の製造方法

(57) 【要約】

【解決手段】水酸化ニッケル粒子又は水酸化ニッケルを主成分とする固溶体粒子の表面に $\beta$ -C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>OH層が形成された複合体粒子粉末Aに、水酸化ナトリウム水溶液を加え、酸素の存在下において50～200℃で加熱処理することにより、 $\beta$ -C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>OH層をナトリウム含有コバルト化合物層に変化させて複合体粒子粉末Bを作製する工程1と、複合体粒子粉末Bを活物質粉末として用いて非焼結式ニッケル極を作製する工程2とを備える。

【効果】活物質利用率の極めて高いアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極を作製することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】水酸化ニッケル粒子又は水酸化ニッケルを主成分とする固溶体粒子の表面に $\beta$ -C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>OH層が形成された複合体粒子粉末Aに、水酸化ナトリウム水溶液を加え、酸素の存在下において50～200℃で加熱処理することにより、 $\beta$ -C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>OH層をナトリウム含有コバルト化合物層に変化させて複合体粒子粉末Bを作製する工程1と、複合体粒子粉末Bを活物質粉末として用いて非焼結式ニッケル極を作製する工程2とを備えるアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極の製造方法。

【請求項2】水酸化ニッケルを主成分とする固溶体粒子が、水酸化ニッケルに、コバルト、亜鉛、カドミウム、カルシウム、マンガン、マグネシウム、ビスマス、アルミニウム及びイットリウムから選ばれた少なくとも1種の元素を固溶させたものである請求項1記載のアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極の製造方法。

【請求項3】複合体粒子粉末Aが、水酸化ニッケル粉末又は水酸化ニッケルを主成分とする固溶体粒子からなる粉末100モル部と金属コバルト粉末又はコバルト化合物粉末1～20モル部とをアルカリ水溶液中で混合することにより、水酸化ニッケル粒子又は水酸化ニッケルを主成分とする固溶体粒子の表面に水酸化コバルト層を形成した後、形成した水酸化コバルト層を酸化剤にて酸化して $\beta$ -C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>OH層に変化させて作製されたものである請求項1又は2記載のアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極の製造方法。

【請求項4】コバルト化合物粉末が、水酸化コバルト粉末又は酸化コバルト粉末である請求項3記載のアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極の製造方法。

【請求項5】アルカリ水溶液が、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液又は水酸化リチウム水溶液である請求項3又は4記載のアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極の製造方法。

【請求項6】酸化剤が、ペルオキシ硫酸カリウム、ペルオキシ硫酸アンモニウム、ペルオキシ硫酸ナトリウム、次亜塩素酸ナトリウム、過マンガン酸カリウム又は過酸化水素である請求項3～5のいずれかに記載のアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルカリ蓄電池の正極として用いられる非焼結式ニッケル極の製造方法に係わり、詳しくは、活物質利用率の高いアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極を得るための製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】ニッケル-水素蓄電池、ニッケル-カドミウム蓄電池等のアルカリ蓄電池の正極としては、ニッケル粉末を穿孔鋼板等の基板に焼結させて得た焼結基板に活物質（水酸化ニッケル）を含浸させてなる焼結式ニッケル極がよく知られ

ている。

【0003】焼結式ニッケル極において活物質の充填量を多くするためには、多孔度の大きい焼結基板を用いる必要がある。しかし、焼結によるニッケル粒子間の結合は弱いので、焼結基板の多孔度を大きくするとニッケル粒子が焼結基板から脱落し易くなる。従って、実用上は、焼結基板の多孔度を80%より大きくすることができず、それゆえ焼結式ニッケル極には、活物質の充填可能な量が少ないという問題がある。また、一般に、ニッケル粉末の焼結体の孔径は10 $\mu$ m以下と小さいため、活物質の焼結基板への充填を、煩雑な含浸工程を数回繰り返す必要がある溶液含浸法により行わなければならないという問題もある。

【0004】このようなことから、近年、非焼結式ニッケル極が提案されている。非焼結式ニッケル極は、活物質（水酸化ニッケル）と結合剤（メチルセルロース水溶液など）との混練物（ペースト乃至スラリー）を多孔度の大きい基板（耐アルカリ性金属でメッキした発泡メタルなど）に充填することにより作製される。非焼結式ニッケル極では、多孔度の大きい基板を用いることができるので（多孔度95%以上の基板を用いることができる）、活物質の充填量を多くすることができるとともに、活物質の基板への充填が容易である。

【0005】しかしながら、非焼結式ニッケル極において活物質の充填量を多くするべく多孔度の大きい基板を用いると、基板の集電能力が悪くなり、活物質利用率が低下する。

【0006】活物質利用率の高い非焼結式ニッケル極を得るための方法としては、活物質粉末として、水酸化ニッケル粒子の表面を水酸化コバルトで被覆した複合体粒子粉末を使用したり（特開昭62-234867号公報参照）、水酸化ニッケル粒子の表面をオキシ水酸化コバルト（ $\beta$ -C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>OH）で被覆した複合体粒子粉末を使用したり（特公平8-24041号公報参照）、することが先に提案されている。いずれの方法も、水酸化ニッケル粒子の表面に導電層を形成することにより、活物質利用率の高い非焼結式ニッケル極を得ることを企図したものである。なお、水酸化コバルト層で水酸化ニッケル粒子の表面を被覆した場合は、水酸化コバルトがアルカリ電解液に溶けてHCO<sub>3</sub><sup>-</sup>を生成し、これが水酸化ニッケル粒子表面に水酸化コバルトとして再析出し、充電時に正極の電位が貴になったときに、再析出した水酸化コバルトが導電性を有するオキシ水酸化コバルトに変化する。

【0007】しかしながら、本発明者らが検討したところによれば、水酸化ニッケル粒子の表面に導電層としてオキシ水酸化コバルト層を形成することにより活物質利用率は向上するものの、活物質利用率の極めて高い非焼結式ニッケル極を得ることは困難である。

【0008】そこで、鋭意研究した結果、本発明者ら

は、活物質粉末として、水酸化ニッケルの粒子表面を電導度がオキシ水酸化コバルトに比べて高い特定の化合物で被覆した複合体粒子粉末を使用すれば、活物質粒子間の導電性がさらに良好となり、活物質利用率がさらに向上することを見出した。

【0009】本発明は、かかる知見に基づきなされたものであって、活物質利用率の極めて高いアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極を得るための製造方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するべく、本発明に係るアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極の製造方法（本発明方法）は、水酸化ニッケル粒子又は水酸化ニッケルを主成分とする固溶体粒子の表面に $\beta$ - $\text{CoOOH}$ 層が形成された複合体粒子粉末Aに、水酸化ナトリウム水溶液を加え、酸素の存在下において $50 \sim 200^\circ\text{C}$ で加熱処理することにより、 $\beta$ - $\text{CoOOH}$ 層をナトリウム含有コバルト化合物層に変化させて複合体粒子粉末Bを作製する工程1と、複合体粒子粉末Bを活物質粉末として用いて非焼結式ニッケル極を作製する工程2とを備える。

【0011】複合体粒子粉末Aは、水酸化ニッケル粒子又は水酸化ニッケルを主成分とする固溶体粒子の表面に $\beta$ - $\text{CoOOH}$ 層を形成した複合体粒子からなる粉末である。

【0012】複合体粒子粉末Aは、例えば、水酸化ニッケル粉末又は水酸化ニッケルを主成分とする固溶体粒子からなる粉末と金属コバルト粉末又はコバルト化合物粉末とをアルカリ水溶液中で混合することにより、水酸化ニッケル粒子又は水酸化ニッケルを主成分とする固溶体粒子の表面に水酸化コバルト層を形成した後、この水酸化コバルト層を酸化剤にて酸化処理して $\beta$ - $\text{CoOOH}$ 層に変化させることにより作製される。水酸化ニッケルを主成分とする固溶体粒子としては、水酸化ニッケルに、コバルト、亜鉛、カドミウム、カルシウム、マンガン、マグネシウム、ビスマス、アルミニウム及びイットリウムから選ばれた少なくとも1種の元素を固溶させたものが例示される。かかる固溶体粒子を使用することにより充放電サイクル時の水酸化ニッケルの膨化を抑制することができる。コバルト化合物粉末としては、水酸化コバルト粉末及び酸化コバルト粉末が例示される。アルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液及び水酸化リチウム水溶液が例示される。

【0013】水酸化ニッケル粒子又は水酸化ニッケルを主成分とする固溶体粒子の表面に水酸化コバルト層が形成されるのは、金属コバルト又はコバルト化合物がアルカリ水溶液中で $\text{HCoO}_2^-$ を生成し、生成した $\text{HCoO}_2^-$ が水酸化ニッケル粒子又は水酸化ニッケルを主成分とする固溶体粒子の表面に $\text{Co}(\text{OH})_2$ として析出

することによる。

【0014】水酸化コバルト層を形成するときの、水酸化ニッケル粉末又は水酸化ニッケルを主成分とする固溶体粒子粉末と金属コバルト粉末又はコバルト化合物粉末との好適な混合モル比は、 $100:1 \sim 100:20$ である。金属コバルト粉末又はコバルト化合物粉末の混合割合が過少な場合は、充分な量の水酸化コバルト層、ひいては $\beta$ - $\text{CoOOH}$ 層及びナトリウム含有コバルト化合物層が形成されず、活物質利用率の極めて高い非焼結式ニッケル極を得ることが困難になる。一方、同混合割合が過多な場合は、活物質たる水酸化ニッケルの極板への充填量が減少するため、電極容量が低下する。

【0015】水酸化コバルト層を $\beta$ - $\text{CoOOH}$ 層に変化させるために使用する酸化剤としては、ペルオキシ硫酸カリウム、ペルオキシ硫酸アンモニウム、ペルオキシ硫酸ナトリウム、次亜塩素酸ナトリウム、過マンガン酸カリウム及び過酸化水素が例示される。

【0016】複合体粒子粉末Bは、上記の複合体粒子粉末Aに、水酸化ナトリウム水溶液を加え、酸素の存在下において $50 \sim 200^\circ\text{C}$ で加熱処理することにより作製される。

【0017】複合体粒子粉末Bを得る際の加熱処理温度は $50 \sim 200^\circ\text{C}$ に規制される。加熱処理温度が $50^\circ\text{C}$ 未満の場合は、電導度が極めて高いナトリウム含有コバルト化合物が十分に生成しないため、一方加熱処理温度が $200^\circ\text{C}$ を超えた場合は、電導度が低い四酸化三コバルト( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )が生成するため、いずれの場合も活物質利用率の極めて高い非焼結式ニッケル極を得ることが困難になる。加熱処理時間は、使用する水酸化ナトリウム水溶液の量、濃度、加熱処理温度などによって異なるが、一般的には $0.5 \sim 10$ 時間である。

【0018】ナトリウム含有コバルト化合物の化学構造は、本発明者らにおいても現在のところ定かでないが、これが極めて高い電導度を有することから、コバルト化合物とナトリウムとの単なる混合物ではなく、コバルト化合物の結晶中にナトリウムが取り込まれた形の特殊な結晶構造を有する化合物ではないかと推察される。

【0019】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0020】（製造例1）水酸化ニッケル粉末100モル部及び水酸化コバルト粉末10モル部の総量110重量部と、30重量%水酸化ナトリウム水溶液400重量部とを攪拌混合した。この液に、ペルオキシ硫酸カリウムを、液中の水酸化コバルト1モルに対して3モルの割合（すなわち、30モル部）で攪拌混合して酸化処理した後、ろ別し、水洗し、乾燥して、水酸化ニッケル粒子の表面に $\beta$ - $\text{CoOOH}$ 層が形成された複合体粒子粉末

Aを作製した。

【0021】このようにして得た複合体粒子粉末Aと35重量%水酸化ナトリウム水溶液とを重量比1:10で攪拌混合し、80°Cで8時間加熱処理した後、ろ別し、水洗し、60°Cで乾燥して、水酸化ニッケル粒子の表面にナトリウム含有コバルト化合物層が形成された複合体粒子粉末Bを作製した(工程1)。

【0022】次いで、複合体粒子粉末B100重量部とメチルセルロースの1重量%水溶液40重量部とを混合してスラリーを調製し、このスラリーを多孔度95%の発泡体ニッケルに充填し、乾燥し、加圧成形して、非焼結式ニッケル極a1を作製した(工程2)。この製造例1は、本発明方法の実施例に相当する。

【0023】(比較製造例1)複合体粒子粉末Aに代えて、酸化処理を行わずに得た複合体粒子粉末(水酸化ニッケル粒子の表面に水酸化コバルト層が形成された複合体粒子粉末)を使用して工程1及び工程2の操作を行ったこと以外は製造例1と同様にして、非焼結式ニッケル極b1を作製した。

【0024】(比較製造例2)工程1の操作を省略したこと以外は製造例1と同様にして、非焼結式ニッケル極b2を作製した。この比較製造例2は、特開平8-24041号公報に開示の製造方法に準じた製造方法である。

【0025】(比較製造例3)水酸化ニッケル粉末100重量部を水1000重量部に混合分散させた後、硫酸コバルト約18重量部を攪拌しながら加えた。次いで、液のpHが約11になるまで、1M水酸化ナトリウム水溶液を攪拌しながら滴下した後、液のpHを約11に保持しつつ、1時間攪拌を続けて、反応を終了した。反応中のpHを概ね一定に保持するために、液のpHが若干低下した時点で1M水酸化ナトリウム水溶液を滴下してpH調整した。反応終了後、沈殿物をろ別し、水洗し、乾燥して、水酸化ニッケル粒子の表面に水酸化コバルト層が形成された複合体粒子粉末を作製した。この複合体粒子粉末100重量部とメチルセルロースの1重量%水溶液40重量部とを混合してスラリーを調製し、このスラリーを多孔度95%の発泡体ニッケルに充填し、乾燥し、加圧成形して、非焼結式ニッケル極b3を作製した。この比較製造例3は、特開昭62-234867号公報に開示の製造方法に準じた製造方法である。

【0026】〈実験1〉この実験では、先の製造例1及び比較製造例1〜3で作製した各非焼結式ニッケル極の活物質利用率を調べた。

【0027】製造例1及び比較製造例1〜3で作製した各非焼結式ニッケル極(正極)、公知の水素吸蔵合金電極(負極)、ポリアミド不織布(セパレータ)、30重量%水酸化カリウム水溶液(電解液)、金属製の電池缶及び電池蓋などを用いて、AAサイズのアルカリ蓄電池を作製した。なお、電池容量が正極容量に律されるよう

にするために、正極と負極との電気化学的容量比を1:1.8とした。

【0028】これらの各電池について、0.1Cで160%充電した後、1Cで1.0Vまで放電する工程を1サイクルとする充放電サイクルを30サイクル行い、各電池に使用した非焼結式ニッケル極の放電容量を幾つかのサイクルについて求め、各サイクルにおける放電容量からそのサイクルにおける活物質利用率を下式に基づき算出した。

10 【0029】活物質利用率(%) = {そのサイクルにおける放電容量(mAh) / [水酸化ニッケル量(g) × 288(mAh/g)]} × 100

【0030】結果を図1に示す。図1は、縦軸に各非焼結式ニッケル極の活物質利用率を、横軸に充放電サイクルをとって示したグラフである。図1中の縦軸の活物質利用率は、非焼結式ニッケル極a1の3サイクル目の活物質利用率を100としたときの指数である。

【0031】図1に示すように、非焼結式ニッケル極a1は、非焼結式ニッケル極b1、b2、b3に比べて、各サイクルにおける活物質利用率が高い。この事実から、活物質粉末として、水酸化ニッケル粒子の表面にナトリウム含有コバルト化合物層が形成された複合体粒子粉末を使用する本発明方法により、活物質利用率の極めて高い非焼結式ニッケル極を得ることができると分かる。

【0032】〈実験2〉この実験では、本発明方法の工程1における加熱処理温度と活物質利用率の関係を調べた。

【0033】工程1における加熱処理温度を、80°Cに代えて、45°C、50°C、60°C、100°C、150°C、200°C、220°C又は250°Cとしたこと以外は製造例1と同様にして、順に、非焼結式ニッケル極b4、a2、a3、a4、a5、a6、b5及びb6を作製した。次いで、正極にこれらの非焼結式ニッケル極をそれぞれ使用したこと以外は実験1と同様にして、AAサイズのアルカリ蓄電池を作製し、充放電サイクル試験を行い、各電池の3サイクル目の活物質利用率を求めた。結果を図2に示す。図2は、縦軸に各非焼結式ニッケル極の活物質利用率を、横軸に加熱処理温度(°C)をとって示したグラフである。図2には、非焼結式ニッケル極a1(加熱処理温度80°C)についてのデータも示してあり、図2中の縦軸の活物質利用率は、非焼結式ニッケル極a1の3サイクル目の活物質利用率を100としたときの指数である。

【0034】図2より、活物質利用率の極めて高い非焼結式ニッケル極を得るためには、工程1における加熱処理温度を本発明で規制する如く50〜200°Cの範囲とする必要があることが分かる。

【0035】〈実験3〉この実験では、次に述べるように、水酸化ニッケル粒子又は水酸化ニッケルを主成分と

する固溶体粒子の表面に水酸化コバルト層を形成する際の水酸化ニッケル粉末と水酸化コバルト粉末の好適な混合モル比を調べた。

【0036】水酸化ニッケル粉末100モル部及び水酸化コバルト粉末0.5モル部、1モル部、5モル部、15モル部、20モル部、22.5モル部又は25モル部の総量110重量部と、30重量%水酸化ナトリウム水溶液400重量部とを攪拌混合した。この液に、ペルオキソ硫酸カリウムを、液中の水酸化コバルト1モルに対して3モルの割合で攪拌混合して酸化処理した後、ろ別し、水洗し、乾燥して、水酸化ニッケル粒子の表面にβ-CoOOH層が形成された複合体粒子粉末Aを作製した。

【0037】これらの複合体粒子粉末Aを使用したこと以外は製造例1と同様にして、順に、非焼結式ニッケル極a7～a13を作製した。なお、各非焼結式ニッケル極の複合体粒子粉末Aの極板への充填量を等しくした。\*

非焼結式ニッケル極	水酸化ニッケル100モル部に対する水酸化コバルトの混合割合(モル部)	活物質利用率
a7	0.5	82
a8	1	98
a9	5	100
a1	10	100
a10	15	100
a11	20	100
a12	22.5	100
a13	25	100

【0039】表1より、水酸化ニッケル粒子の表面に水酸化コバルト層を形成する際の水酸化ニッケル粉末と水酸化コバルト粉末との混合割合は、活物質利用率の高い非焼結式ニッケル極を得る上で、水酸化ニッケル粉末100モル部に対して水酸化コバルト粉末1モル部以上が好ましいことが分かる。

【0040】また、図3より、水酸化ニッケル粉末と水酸化コバルト粉末との混合割合は、電極容量の極度の低下を防止する上で、水酸化ニッケル粉末100モル部に対して水酸化コバルト粉末20モル部以下が好ましいことが分かる。

【0041】表1及び図3の結果を総合すると、活物質利用率が高く、しかも電極容量が大きい非焼結式ニッケル極を得るためには、水酸化ニッケル粉末100モル部に対して水酸化コバルト粉末1～20モル部が好ましいことが分かる。

【0042】上記の実施例では、水酸化ニッケル粉末を使用した。水酸化ニッケルに、コバルト、亜鉛、カドミウム、カルシウム、マンガン、マグネシウム、ビスマス※50

\*次いで、正極としてこれらの各非焼結式ニッケル極を使用したこと以外は実験1と同様にして、AAサイズのアルカリ蓄電池を作製し、充放電サイクル試験を行い、各電池の3サイクル目の活物質利用率を求めた。結果を表1に示す。また、各非焼結式ニッケル極の3サイクル目の容量を図3に示す。図3は、縦軸に各非焼結式ニッケル極の容量を、横軸に水酸化ニッケル粉末100モル部に対する水酸化コバルト粉末のモル部数をとって示したグラフである。表1及び図3には、非焼結式ニッケル極a1（水酸化ニッケル粉末100モル部に対して水酸化コバルト粉末10モル部混合）についてのデータも示しており、図3中の縦軸の電極容量は、非焼結式ニッケル極a1の3サイクル目の容量を100としたときの指数である。

【0038】

【表1】

※ス、アルミニウム及びリチウムから選ばれた少なくとも1種の元素が固溶した固溶体粉末を用いた場合にも上記と同様の結果が得られることを確認した。

【0043】また、上記の実施例では、本発明方法における酸化剤としてペルオキソ硫酸カリウムを使用した。先に挙げた他の酸化剤を使用した場合にも、上記と同様の結果が得られることを確認した。

【0044】

【発明の効果】本発明方法によれば、活物質利用率の極めて高いアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極を作製することができる。

【図面の簡単な説明】

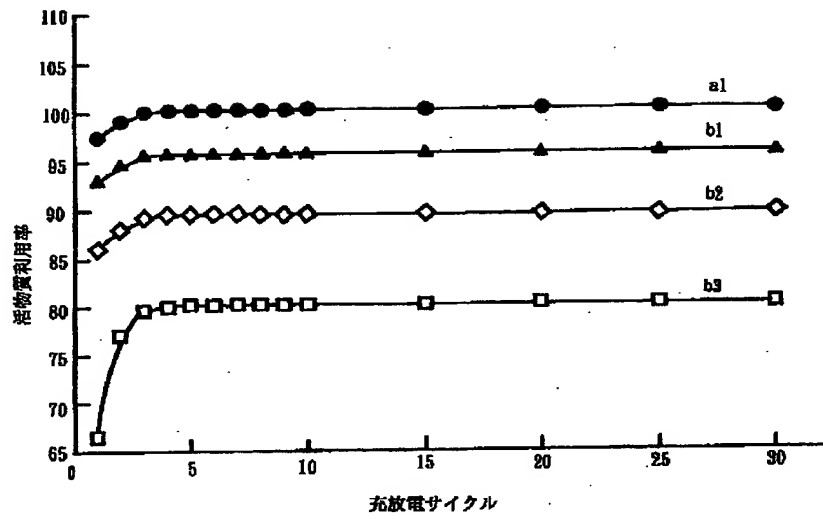
【図1】本発明方法により作製した非焼結式ニッケル極及び他の方法により作製した非焼結式ニッケル極の30サイクル目までの活物質利用率を示したグラフである。

【図2】本発明方法の工程1における加熱処理温度と活物質利用率の関係を示したグラフである。

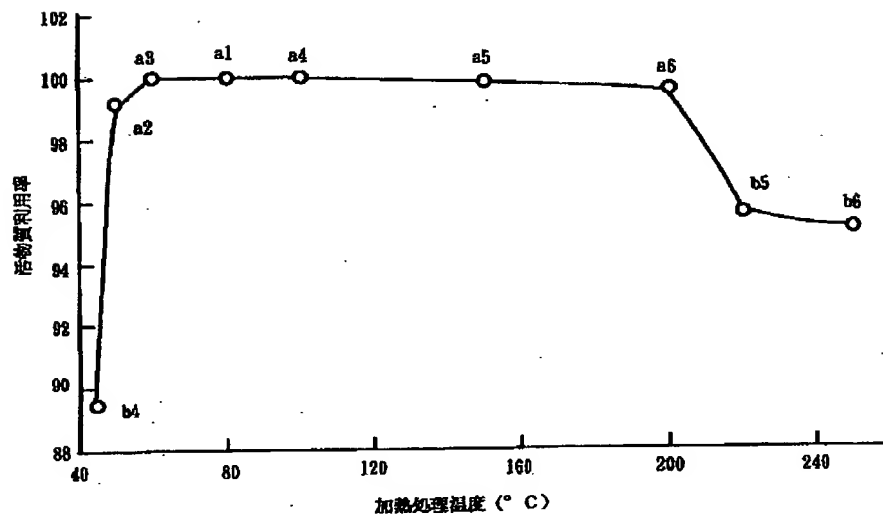
【図3】複合体粒子粉末Aを合成する際の水酸化ニッケル粉末に対する水酸化コバルト粉末の混合割合と電極容

量の関係を示したグラフである。

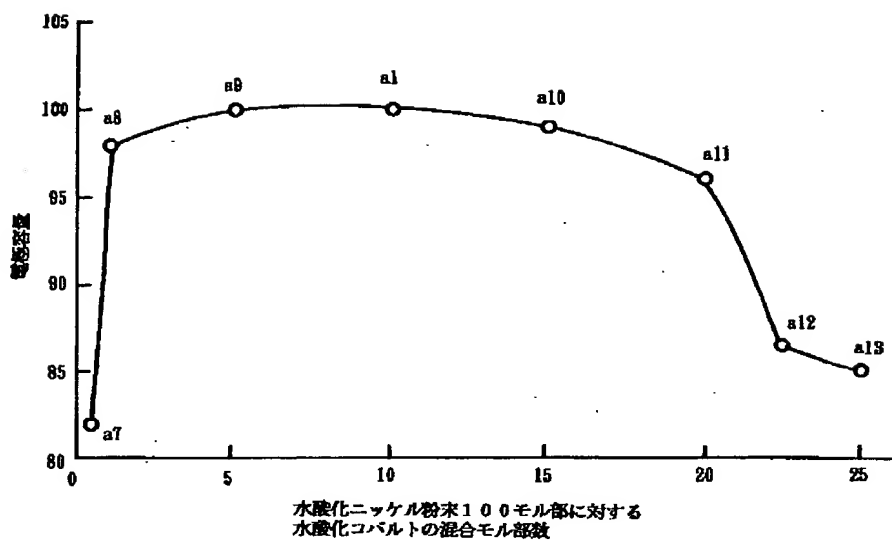
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 矢野 睦  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72)発明者 野上 光造  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72)発明者 米津 育郎  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72)発明者 西尾 晃治  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内